

# 含氮 ZSM-5 分子筛骨架中氮取代位置的 密度泛函计算

武光军, 王 鑫, 于爱敏, 王贵昌, 杨雅莉, 章福祥, 关乃佳  
(南开大学化学学院材料化学系新催化材料科学研究所, 天津 300071)

**摘要** 运用 Gaussian 98 程序包, 采用密度泛函理论 B3LYP 方法, 基于 ZSM-5 分子筛的 8T 模型, 分别通过 6-31G, 6-31G(*d*)和 6-311G(*d,p*)基组计算了 ZSM-5 分子筛中氮原子取代前后各 O 原子和各 N 原子的能量, 从而得到各 O 原子与各 N 原子在骨架中的稳定性及其对氮化取代反应的影响. 计算结果表明, N 原子在骨架中的稳定性对氮取代反应的影响较大. ZSM-5 分子筛晶体结构中 与 B 酸位处于同一个四面体的 O11 位置, 为氮原子的最佳取代位置, 因此氮化后分子筛表面的 B 酸强度得到较大程度的减弱.

**关键词** ZSM-5 分子筛; 密度泛函理论; 氮化; 取代

**中图分类号** O641      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2008)12-2403-04

近年来, 利用高温氮化的方法使 N 原子取代 O 原子进入分子筛骨架而制备碱性分子筛逐渐引起了人们的研究兴趣. 由于 N 原子的电负性比 O 原子的低, 因此氮取代后的分子筛, 其骨架的 Lewis 碱性必然增强. 在适宜条件下通过氮化制得的分子筛可以保持与前躯体分子筛基本相同的骨架结构及比表面积. 迄今已有多种微孔分子筛用于氮化研究, 例如 NaY<sup>[1]</sup>, SAPO-11<sup>[2]</sup>, ZSM-5<sup>[3,4]</sup>, SAPO-34<sup>[5]</sup>, Beta<sup>[6]</sup>, B-SSZ-13<sup>[7]</sup>等. 与介孔分子筛的氮化相比, 微孔分子筛由于其结构的高度有序性及结晶度较高而难以氮化, 因此制得的含 N 分子筛碱性较弱, 限制了其进一步的催化应用. 同时由于氮化分子筛的含氮量较低, 通过实验研究氮物种的性质比较困难, 因此, 对微孔分子筛氮化机理的研究较少. 利用密度泛函理论研究 ZSM-5 分子筛各种性质的方法已经被广泛采用, 如研究分子筛表面的酸性位<sup>[8]</sup>、金属的取代作用<sup>[9]</sup>, 与 H<sub>2</sub><sup>[10]</sup>, NO<sup>[11]</sup>和 CO<sup>[12]</sup>的吸附作用以及与骨架与有机分子 CH<sub>4</sub><sup>[13]</sup>、苯<sup>[14]</sup>的相互作用等. 近年来, 密度泛函理论等被用于骨架中含—CH<sub>2</sub>—或—NH—杂原子基团的分子筛的研究<sup>[15-18]</sup>. Astala 等<sup>[15]</sup>的计算结果表明, —CH<sub>2</sub>—和—NH—基团在分子筛骨架中是可以稳定存在的; Lesthaeghe 等<sup>[16,17]</sup>通过理论计算研究了骨架中含—NH—基团的分子筛作为酸碱双功能催化剂的潜在应用前景; Elanany 等<sup>[18]</sup>通过密度泛函理论研究了—CH<sub>2</sub>—和—NH—基团的引入对分子筛酸性的影响, 计算结果表明, 在 CHA 型分子筛骨架结构中, 引入—NH—基团要比引入—CH<sub>2</sub>—基团容易, 而 O, N 和 C 原子对骨架碱性的增强顺序为 N > O > C.

本文采用密度泛函方法计算了 ZSM-5 分子筛取代前后各 O 原子和 N 原子的能量, 从而得到骨架中各 O 原子的活泼性及氮取代后各 N 原子的稳定性, 进一步通过对各 O 原子活泼性和各 N 原子稳定性的比较得出 ZSM-5 分子筛氮化过程中氮原子的最佳取代位置.

## 1 理论方法

### 1.1 计算模型

计算中选取以 O 原子为中心、包含有 8 个 Si 原子和 7 个 O 原子的 8T 簇模型为计算模型, 如图 1 (A) 所示. 簇模型中各原子的相对位置根据 Van Koningsveld 等<sup>[19]</sup>报道的 ZSM-5 晶体结构确定. ZSM-5

收稿日期: 2008-10-26

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: 2009CB623502)和国家自然科学基金(批准号: 20573059, 20777039)资助.

联系人简介: 关乃佳, 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事催化化学研究. E-mail: guannj@nankai.edu.cn

分子筛晶胞中共有 12 个各不相同的 Si 原子和 26 个各不相同的 O 原子, 因此共建立 26 个簇模型, 命名为  $O_x$  簇模型, 其中  $O_x$  代表中心 O 原子. 所有簇模型中, 外部 Si 原子均以 H 原子饱和, Si—H 键沿着晶体数据确定的 Si—O 键方向且其键长固定为 0.146 nm. 以  $O_x$  簇模型为基础, 通过 N 原子取代中心  $O_x$  原子建立 ZSM-5 分子筛的氮取代模型 [ $N_x$  簇模型见图 1(B)].

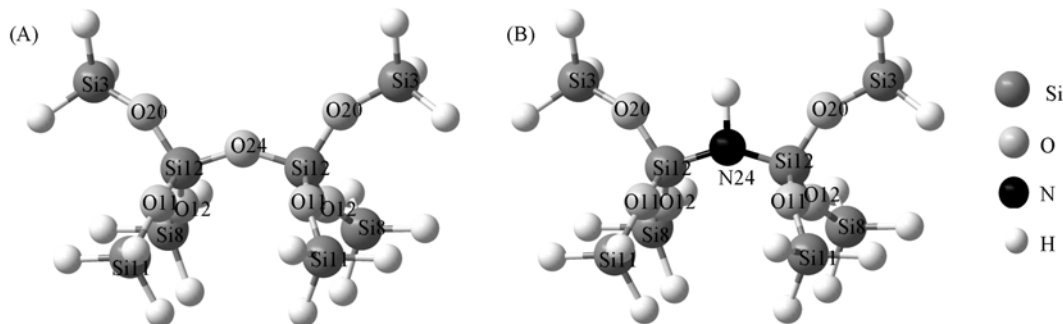


Fig. 1  $O_{24}$  cluster model(A) and  $N_{24}$  cluster model(B) of ZSM-5 zeolite

## 1.2 计算方法

所有计算均在 Gaussian 98 程序<sup>[20]</sup>中采用 B3LYP 方法完成, 分别选取了依次递增的 6-31G, 6-31G(*d*)和 6-311G(*d,p*)作为计算基组. 在量子化学计算中, 为了得到可靠的结果, 几何优化至关重要. 由于全优化可能造成优化后的结构与实验制备的分子筛的几何结构差异较大<sup>[21]</sup>, 因此计算中采取部分优化的方法<sup>[22-24]</sup>.  $O_x$ 簇模型计算时均不优化,  $N_x$ 簇模型计算时只优化内部的  $O_3Si-N(H)-SiO_3$  原子簇, 而其它原子的位置则固定不变. 这样的优化过程既保证了 N 取代后的骨架结构可以进行一定的调整, 又使整个模型始终保持 ZSM-5 分子筛的骨架结构<sup>[22]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 O 原子的活泼性

ZSM-5 分子筛中 26 个 O 原子在骨架中的稳定性可以通过各  $O_x$  簇模型的能量  $E(O_x)$  确定.  $E(O_x)$  越高, 则该位 O 原子在分子筛骨架中越不稳定, 在氮化过程中越易被 N 原子所取代. 通过不同基组计算得到的各  $O_x$  簇模型的总能量如图 2 所示. 由图 2 可以看出, 采用 6-31G 基组计算得到的  $E(O_x)$  的大小顺序为  $E(O_{16}) > E(O_5) > E(O_{21}) > \dots > E(O_3) > E(O_{24}) > E(O_{10})$ , 各簇模型之间的能量差最大为 22.55 kJ/mol; 采用 6-31G(*d*)基组计算得到的  $E(O_x)$  的大小顺序为  $E(O_{16}) > E(O_4) > E(O_{13}) > \dots > E(O_{18}) > E(O_{10}) > E(O_{24})$ , 各簇模型的能量差最大为 16.90 kJ/mol; 采用 6-311G(*d,p*)基组计算得到的  $E(O_x)$  的大小顺序为  $E(O_{16}) > E(O_1) > E(O_5) > \dots > E(O_{11}) > E(O_{24}) > E(O_{10})$ , 各簇模型的能量差最大为 14.76 kJ/mol. 由于基组从 6-31G, 6-31G(*d*)到 6-311G(*d,p*)是递进的, 即基组越来越大, 计算时所做的近似和限制越来越少, 因此计算所得到的结果也越来越准确. 因此可以看出, 在 ZSM-5 分子筛骨架的 26 个 O 原子中, 最不稳定的 O 原子为  $O_{16}$ , 其次为  $O_1$ ,  $O_5$ , 最稳定的氧原子为  $O_{10}$ , 其次为  $O_{24}$ . 即在氮化过程中,  $O_{16}$ ,  $O_1$  和  $O_5$  原子易被 N 原子取代.

### 2.2 N 原子的稳定性

N 原子分别取代 26 个 O 原子后在 ZSM-5 分子筛骨架中的稳定性则可以通过各  $N_x$  簇模型的总能量  $E(N_x)$  确定.  $E(N_x)$  越低, 则 N 原子在分子筛骨架中越稳定. 通过不同基组计算得到的各种  $N_x$  簇模型的总能量如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 采用 6-31G 基组计算得到的  $E(N_x)$  的大小顺序为  $E(N_{11}) < E(N_5) < E(N_{21}) < \dots < E(N_{13}) < E(N_{16}) < E(N_{12})$ , 各簇模型的能量差最大为 62.34 kJ/mol; 采用 6-31G(*d*)基组计算得到的  $E(N_x)$  的大小顺序为  $E(N_{11}) < E(N_{10}) < E(N_{15}) < \dots < E(N_{16}) < E(N_3) < E(N_{13})$ , 各簇模型的能量差最大为 44.27 kJ/mol; 采用 6-311G(*d,p*)基组计算得到的  $E(N_x)$  的大小顺序为  $E(N_{11}) < E(N_{21}) < E(N_{15}) < \dots < E(N_{16}) < E(N_3) < E(N_{13})$ , 各簇模型的能量差最大为 44.27 kJ/mol. 考虑到基组对结果的影响, 从以上分析可以看出, N 原子取代 ZSM-5 分子筛骨架中的 26 个 O

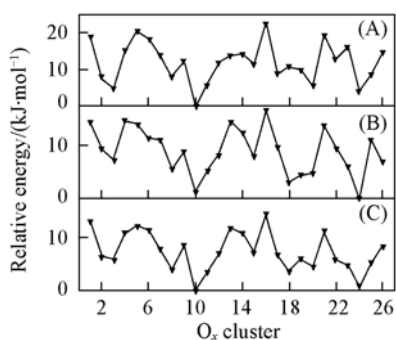


Fig. 2 Relative energies of  $O_x$  cluster calculated at B3LYP/6-31G (A), B3LYP/6-31G (*d*) (B) and B3LYP/6-311G(*d,p*) (C) levels

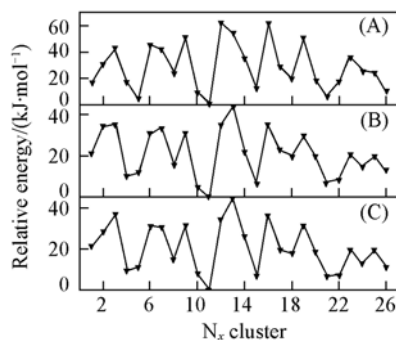


Fig. 3 Relative energies of  $N_x$  cluster calculated at B3LYP/6-31G (A), B3LYP/6-31G (*d*) (B) and B3LYP/6-311G(*d,p*) (C) levels

原子后最稳定的为  $N_{11}$ , 其次为  $N_{21}$  和  $N_{15}$ ; 最不稳定的为  $N_{13}$ , 其次为  $N_3$  和  $N_{16}$ .

### 2.3 N 原子的最佳取代位置

通过对 ZSM-5 分子筛晶体结构的分析可知, O3, O4, O6, O9, O10, O12, O16 和 O17 原子均不参与 ZSM-5 分子筛直孔道的构建, 在氮化过程中难以与  $NH_3$  接触而发生反应, 因此这些 O 原子很难被 N 原子取代(不考虑其处于外表面的情况). 在不考虑这些 O 位的情况下, 各 O 位之间的能量差最大为 12.32 kJ/mol[以 6-311G(*d,p*) 基组计算得到的结果计, 下同], 如此小的能量差, 使得各 O 位之间的活性差异变小, 从而造成各 O 原子的活性差别在取代反应过程中的决定性作用大大减弱, 所以在氮化过程中各 O 位的活性可视为基本等同. 而各 N 位之间的能量差最大却达到 44.27 kJ/mol, 如此大的能量差使得各 N 位之间的区别明显. 因此可以认为, 在氮化过程中, 各 N 原子的稳定性在取代反应中起到较为重要的作用. 因此, 氮化过程中 N 原子的最佳取代位置为 O11 位.

由 ZSM-5 分子筛的晶体结构可知, O11 原子与 T12 原子键连, 而 T12 位被认为是 ZSM-5 分子筛骨架结构中 Al 原子的最佳取代位置<sup>[25]</sup>, 因此可以看出, 在氮化后的含氮 ZSM-5 分子筛中, 碱性—NH—基团易与 Al 原子处于同一四面体中, 这与 Xiong 等<sup>[2]</sup> 在实验中观察到的结果一致. 即碱性—NH—基团与 B 酸处于同一四面体中, 因此氮化可以减弱 B 酸的强度, 与我们报道的含氮 ZSM-5 分子筛吡啶吸附红外光谱的表征结果<sup>[4]</sup> 吻合.

### 2.4 结构参数

氮取代前后 ZSM-5 分子筛 8T 簇模型的结构参数如表 1 所示. Si—O—Si 键的键角为 153.4°, Si12—O11 键和 Si11—O11 键的键长分别为 0.1586 和 0.1591 nm. N 原子取代 O11 原子后, Si12—N—Si11 键角为 136.0°, Si12—N11 键和 Si11—N11 键的键长分别为 0.1686 和 0.1696 nm. Si—N 键键长要大于 Si—O 键键长, N 原子取代 O 原子后必然使骨架的张力增大, 然而 Si—N—Si 的键角却比 Si—O—Si 的键角小, 在一定程度上缓解了由于取代使键长增大而给骨架带来的张力, 从而使得 N 原子可以取代 O 原子而进入分子筛骨架并稳定存在. 从各原子 Mulliken 电荷(负电荷)的变化中也可以看出, 氮取代后, Si 原子的 Mulliken 电荷变化不大, 但 N 原子的 Mulliken 电荷比 O 原子的高, 使得 Si 原子与 N 原子之间的作用力增强, 从而稳定了 N 原子取代 O 原子后在骨架中的稳定性.

Table 1 Geometric parameters and Mulliken charges of  $O_{11}$  and  $N_{11}$  clusters

Cluster	Basis set	Bond angle/(°)		Bond length/nm			Mulliken charge/ <i>e</i>		
		Si12—O11(N11)—Si11	Si12—O11(N11)	Si11—O11(N11)	N11—H	N11(O11)	Si12	Si11	
$O_{11}$ cluster	6-311G( <i>d,p</i> )	153.4	0.1586	0.1591	—	-0.720	1.447	1.468	
$N_{11}$ cluster	6-31G	129.3	0.1704	0.1723	1.013	-1.110	1.686	1.687	
	6-31G( <i>d</i> )	136.1	0.1690	0.1701	1.016	-0.797	1.113	1.119	
	6-311G( <i>d,p</i> )	136.0	0.1686	0.1696	1.013	-0.889	1.439	1.433	

### 参 考 文 献

[1] Ernst S., Hartmann M., Sauerbeck S., *et al.*. Appl. Catal. A[J], 2000, 200: 117—123

- [ 2 ] Xiong J. , Ding Y. , Zhu H. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J] , 2003 , **107** : 1366—1369
- [ 3 ] Zhang C. , Xu Z. , Wan K. , *et al.* . Appl. Catal. A[J] , 2004 , **258** : 55—61
- [ 4 ] Guan X. , Li N. , Wu G. , *et al.* . J. Mol. Catal. A[J] , 2006 , **248** : 220—225
- [ 5 ] Guan X. , Zhang F. , Wu G. , *et al.* . Mater. Lett. [J] , 2006 , **60** : 3141—3144
- [ 6 ] Narasimharao K. , Hartmann M. , Thiel H. H. , *et al.* . Micropor. Mesopor. Mater. [J] , 2006 , **90** : 377—383
- [ 7 ] Regli L. , Bordiga S. , Busco C. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2007 , **129** : 12131—12140
- [ 8 ] Cook J. S. , Chakraborty K. A. , Bell T. A. , *et al.* . J. Phys. Chem. [J] , 1993 , **97** : 6679—6685
- [ 9 ] Chatterjee A. , Chandra K. A. . J. Mol. Catal. A[J] , 1997 , **119** : 51—56
- [ 10 ] Kanougi T. , Tsuruya H. , Oumi Y. , *et al.* . Appl. Surf. Sci. [J] , 1998 , **130—132** : 561—565
- [ 11 ] Yang G. , Zhou L. , Liu X. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J] , 2006 , **110** : 22295—22297
- [ 12 ] Brand V. H. , Redondo A. , Hay J. P. . J. Mol. Catal. A[J] , 1997 , **121** : 45—62
- [ 13 ] Rice J. M. , Chakraborty K. A. , Bell T. A. . J. Phys. Chem. A[J] , 1998 , **102** : 7498—7504
- [ 14 ] Zaragoza P. I. , Martínez-Magádan M. J. , Santamaria R. , *et al.* . Int. J. Quantum. Chem. [J] , 2000 , **80** : 125—132
- [ 15 ] Astala R. , Auerbach M. S. . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2004 , **126** : 1843—1878
- [ 16 ] Lesthaeghe D. , Van Speybroeck V. , Waroquier M. . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2004 , **126** : 9162—9163
- [ 17 ] Lesthaeghe D. , Van Speybroeck V. , Waroquier M. . J. Phys. Chem. B[J] , 2005 , **109** : 7952—7960
- [ 18 ] Elanany M. , Su B. L. , Vercauteren P. D. . J. Mol. Catal. A[J] , 2007 , **263** : 195—199
- [ 19 ] Van Koningsveld H. , Van Bekkum H. , Jansen J. C. . Acta. Crystallogr. , Sect. B[J] , 1987 , **43** : 127—132
- [ 20 ] Frisch M. J. , Trucks G. W. , Schlegel H. B. , *et al.* . Gaussian 98, Revision A.9[CP] , Pittsburgh PA : Gaussian Inc. , 1998
- [ 21 ] Sauer J. . Eds: Pacchioni G. , Bagus P. S. , Parmigiani F. . Cluster Models for Surface and Bulk Phenomena[M] , New York : Plenum Press , 1992 : 533
- [ 22 ] Yuan S. P. , Wang J. G. , Li Y. W. , *et al.* . J. Mol. Catal. A[J] , 2002 , **178** : 267—274
- [ 23 ] Namuangruk S. , Khongpracha P. , Pantu P. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J] , 2006 , **110** : 25950—25957
- [ 24 ] Zheng A. , Wang L. , Chen L. , *et al.* . Chem. Phys. Chem. [J] , 2007 , **8** : 231—234
- [ 25 ] Lonsinger R. S. , Chakraborty K. A. , Theodorou N. D. , *et al.* . Catal. Lett. [J] , 1991 , **11** : 209—218

## Density Functional Theory Studies on the Substitutional Site of Nitrogen in the Nitrogen-Incorporated ZSM-5 Zeolite

WU Guang-Jun, WANG Xin, YU Ai-Min, WANG Gui-Chang, YANG Ya-Li,  
ZHANG Fu-Xiang, GUAN Nai-Jia\*

(*Institute of New Catalytic Materials Science, Department of Materials Chemistry, College of Chemistry,  
Nankai University, Tianjin 300071, China*)

**Abstract** Density Functional Theory study was performed to predict the nitrogen substitutional site in the framework of nitrogen-incorporated ZSM-5 zeolite. All the calculations were performed on 8T clusters of ZSM-5 by Gaussian 98 program at B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31G(*d*) and B3LYP/6-311G(*d,p*) levels, respectively. The calculations on energies of O atoms and N atoms show that the stability of N atoms in the framework has bigger effect on the reaction of substitution than the stability of O atoms. The O<sub>11</sub> site, which is in the same tetrahedron with Brønsted acid, is the most preferred site for nitrogen substitution in the framework of ZSM-5 zeolite. So the Brønsted acidity on the surface of zeolite after nitridation is decreased.

**Keywords** ZSM-5 zeolite; Density functional theory; Nitridation; Substitution

(Ed. : V, I)